



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gianluca GIARDI, et al.

GAU: 1764

SERIAL NO: 09/886,994

EXAMINER:

FILED: June 25, 2001

FOR: PROCESS FOR SEPARATING MIXTURES OF HYDROCARBON ISOMERS IN GAS PHASE ON
MOLECULAR SIEVES

REQUEST FOR PRIORITY

RECEIVED

NOV 19 2001

TC 1700

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

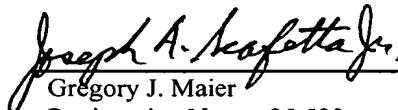
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2000A 001458	June 29, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Gregory J. Maier
Registration No. 25,599

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26,803



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

09/886,994

Mod. C.E. - 1-4-7



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2000 A 001458

RECEIVED

NOV 19 2001

TC 1700

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, il 2 LUG. 2001

IL DIRIGENTE
Ing. Giorgio Romani

Queso *Romani*

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO *



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **ENICHEM S.p.A.**Residenza **SAN DONATO MILANESE - MI**codice **09702540165**2) Denominazione Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **GENNARI MARCO E ALTRI**cod. fiscale **07562850151**denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SPA-BREVETTI E LICENZE**via **E. MARITANO**n. **26** città **S. DONATO MILANESE** cap **20097** (prov) **MI**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) **CO7C**gruppo/sottogruppo **PROCEDIMENTO PER SEPARARE MISCELE DI ISOMERI IDROCARBURICI IN FASE GAS SU SETACCI MOLECOLARI**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA: DATA N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

cognome nome

1) **GIRARDI GIANLUCA**3) **BIGNAZZI RENZO**2) **PANDOLFI GIANNI**4) **PALUDETTO RENATO**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

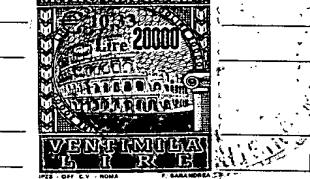
data di deposito

allegato
S/R

SCIOLGIMENTO RISERVE

Data **10/03/2000** N° Protocollo **20000**1) **NESSUNA**2) G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **12**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) **2** **PROV** n. tav. **02**

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) **1** **RIS**

lettera di incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) **1** **RIS**

designazione inventore

Doc. 5) **0** **RIS**

documenti di priorità con traduzione in italiano

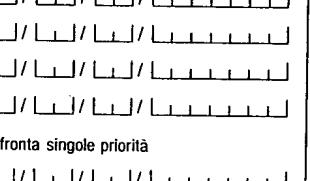
Doc. 6) **0** **RIS**

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) **0**

nominativo completo del richiedente

SCIOLGIMENTO RISERVE

Data **10/03/2000** N° Protocollo **20000**8) attestati di versamento, totale lire **365.000,= (TRECENTOSESSANTACINQUEMILA)**

obbligatorio

COMPILATO IL **26/06/2000**FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **L. MANDATARO DR. MARCO GENNARI**CONTINUA SI/NO **NO**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA **MI2000A 001458**

Reg. A.

L'anno millenovemila

DUEMILA

il giorno **VENTINOVE**, del mese di **GIUGNO**Il richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, sottoscritta di n. **do** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

J. Cesana

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE E DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

112000400458

REG. A

NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO

29/06/2000

DATA DI RILASCIO

11/11/2000

D. TITOLO

PROCEDIMENTO PER SEPARARE MISCELE DI ISOMERI IDROCARBURICI IN FASE GAS SU SETACCI MOLECOLARI

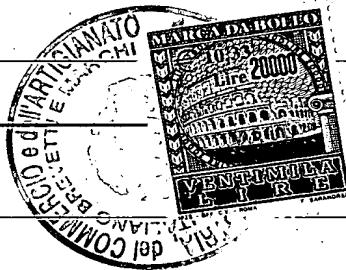
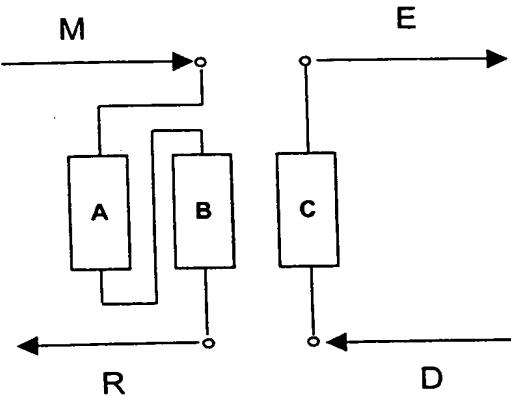
L. RIASSUNTO

Procedimento per separare miscele di isomeri idrocarburici in fase gas su setacci molecolari caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- alimentare le miscele di isomeri idrocarburici ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna adsorbente primaria, in cui viene adsorbita parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari;
- alimentare l'effluente dalla colonna, o dalle colonne, adsorbente primaria ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna adsorbente secondaria, in cui viene adsorbita la restante parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente già presente nella colonna;
- alimentare il desorbente ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna desorbente, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente stesso;
- alimentare la corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna adsorbente secondaria, ad una unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente;
- alimentare la corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna desorbente, ad una altra unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente, essendo gli stadi (a), (b) e (c) effettuati mediante un numero di fasi uguale a tre ed un numero di colonne, dotate di letti fissi di setacci molecolari, uguale a tre oppure ad un multiplo di tre, in modo che da una fase all'altra dette colonne passino alternativamente in sequenza da funzioni di colonna di adsorbimento secondaria, a funzioni di colonna di adsorbimento primaria, ed a funzioni di colonna di desorbimento.

M. DISEGNO

Fig. 1



MM

**"PROCEDIMENTO PER SEPARARE MISCELE DI ISOMERI
IDROCARBURICI IN FASE GAS SU SETACCI MOLECOLARI"**

Enichem S.p.A.- P.zaza Boldrini 1-San Donato Milanese

* * * * *

M 2 0 0 0 A 0 0 1 4 5 8

Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per separare miscele di isomeri idrocarburici in fase gas su setacci molecolari.

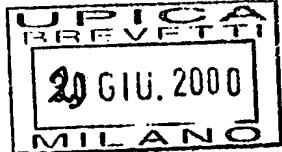
La separazione dei costituenti di una miscela di isomeri idrocarburici, con temperature di ebollizione molto simili, è tradizionalmente basata su opportune combinazioni tecniche di superfrazionamento e di processi di cristallizzazione, con costi elevati e rese limitate.

Alternativamente, è possibile realizzare la separazione di uno o più isomeri in maniera più economica ed efficiente tramite processi di adsorbimento su setacci molecolari condotti in fase liquida (US-3917734; US-3998901); in tali sistemi il fluido ed il solido adsorbente sono posti in contatto in controcorrente. La movimentazione del solido può essere sia effettiva sia simulata, quest'ultima ottenuta variando continuamente nel tempo la posizione delle alimentazioni e dei prelievi.

Esistono anche, per alcune famiglie di idrocarburi (paraffine-olefine, tagli C₄-C₅), processi su setacci molecolari, condotti a valori di temperatura e pressione tali da assicurare una miscela di alimentazione in fase vapore (US-5563299).

Tali processi sono costituiti da due sezioni:

-passaggio della miscela su un letto fisso di setacci molecolari



dove sono trattenuti gli isomeri con maggiore selettività ed eluiti i rimanenti (raffinato);

-recupero degli isomeri trattenuti mediante desorbimento con desorbente in fase vapore (estratto).

L'unità continua che realizza tale processo prevede pertanto l'installazione di almeno due letti fissi di setacci molecolari (o multipli, ossia 4, 6, 8, etc.) operanti alternativamente in adsorbimento e desorbimento.

Tale processo viene completato da operazioni di distillazione per il recupero del raffinato e dell'estratto dal desorbente; occorre, infatti, precisare che il letto in fase di adsorbimento proviene dalla fase di desorbimento precedente, al termine della quale è completamente saturo di desorbente.

Abbiamo ora trovato un procedimento utilizzante la fase vapore con qualsiasi miscela di isomeri idrocarburici che permette un maggior recupero per ciclo del prodotto desiderato nel raffinato.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per separare miscele di isomeri idrocarburici in fase gas su setacci molecolari è caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

(a) alimentare le miscele di isomeri idrocarburici ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna adsorbente primaria, in cui viene adsorbita parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari;

(b) alimentare l'effluente dalla colonna, o dalle colonne, adsorbente primaria ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di

colonna adsorbente secondaria, in cui viene adsorbita la restante parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente già presente nella colonna;

(c) alimentare il desorbente ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna desorbente, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente stesso,

(d) alimentare la corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna adsorbente secondaria, ad una unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente;

(e) alimentare la corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna desorbente, ad una altra unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente, essendo gli stadi (a), (b) e (c) effettuati mediante un numero di fasi uguale a tre ed un numero di colonne, dotate di letti fissi di setacci molecolari, uguale a tre oppure ad un multiplo di tre, in modo che da una fase all'altra dette colonne passino alternativamente in sequenza da funzioni di colonna di adsorbimento secondaria, a funzioni di colonna di adsorbimento primaria, ed a

MW

funzioni di colonna di desorbimento.

Gli adsorbimenti vengono condotti preferibilmente ad una temperatura compresa fra 20 e 180°C e ad una pressione compresa fra 1 e 10 bar.

Il desorbente utilizzato, scelto in base alle miscele di isomeri idrocarburici presenti, può essere un idrocarburo alifatico (pentano, esano, eptano, ottano, etc.) in fase vapore oppure un idrocarburo aromatico (benzene, toluene, metaxilene, etc.) sempre in fase vapore.

Qualsiasi setaccio molecolare in grado di presentare maggior selettività nei confronti di alcuni isomeri idrocarburici può essere usato nel procedimento oggetto della presente invenzione.

In particolare possono essere utilizzati setacci molecolari di tipo zeolitico (ad esempio zeoliti di tipo X e Y).

Il procedimento oggetto dell'invenzione è consigliato soprattutto quando si hanno miscele di isomeri idrocarburici aventi un numero di atomi di carbonio minore o uguale a 10.

L'invenzione sarà ora meglio descritta avvalendoci degli schemi delle figure 1, 2 e 3, che rappresentano una realizzazione dei cicli di separazione costituiti da tre fasi utilizzanti tre colonne.

Nella fase 1, fig.1, la miscela idrocarburica di isomeri (M) è alimentata alla colonna primaria (A), l'effluente della quale è a sua volta inviato alla colonna secondaria (B), dalla quale si ottiene la corrente "Raffinato" (R), composta dai componenti con minore affinità (selettività) verso i setacci molecolari, e dal desorbente (Adsorbimento). Una terza colonna (C) è alimentata con desorbente (D); la corrente uscente "Estratto" (E) è costituita dai componenti



presenti nella miscela di alimentazione aventi maggiore affinità con il letto (adsorbiti) e dal desorbente stesso (Desorbimento).

Nella Fase 2, fig.2, la miscela idrocarburica è inviata alla colonna secondaria della fase precedente (B, ora primaria), il cui effluente è alimentato alla colonna C (che passa dal desorbimento a colonna secondaria); la primaria della fase precedente passa in desorbimento (A).

Nella fase 3, fig.3, lo schema della fase precedente è ripetuto in modo tale da completare il ciclo; la miscela è pertanto alimentata alla colonna C (primaria), il raffinato è raccolto dalla colonna A (secondaria) e la colonna B è in desorbimento.

Vengono ora riportati degli esempi illustrativi ma non limitativi aventi lo scopo di meglio comprendere la presente invenzione.

Esempi 1-4

Prove di Equilibrio: determinazione delle selettività e confronto fase vapore – fase liquida.

La selettività di una zeolite è definita come

$$S_{ij} = (\% \text{ peso i} / \% \text{ peso j})_{ADS} / (\% \text{ peso i} / \% \text{ peso j})_{MIX}$$

(dove ADS è la fase adsorbita e MIX è la fase gas)

e viene determinata in condizioni di equilibrio attraverso prove sperimentali, condotte alla temperatura di circa 160°C e a circa 1.1 bar, utilizzando una colonna di 8,5 mm di diametro 55 mm di lunghezza, contenente circa 26 g di zeolite. La condizione di equilibrio si verifica quando la composizione della miscela effluente dalla colonna è identica a quella della miscela alimentata. La prova

MW

sperimentale prevede una fase di adsorbimento della miscela sino alle condizioni di equilibrio, realizzata su un letto saturo di desorbente (Toluene) e una di desorbimento, anch'essa condotta sino all'equilibrio, alimentando desorbente in controcorrente. In entrambe le fasi il flusso uscente dalla colonna viene raccolto e se ne determina la composizione; sulla base di tali analisi si calcolano le selettività dei componenti e la capacità adsorbente della zeolite, definita come la massa adsorbita per unità di massa di zeolite.

La realizzazione del processo in fase vapore presenta 2 vantaggi:

- minore quantità di miscela alimentata (a composizione pressoché inalterata) che riempie il volume morto del letto zeolitico rispetto al processo in fase liquida;
- valori di selettività migliori rispetto ai corrispondenti in fase liquida come riportato nella tabella I per 2 zeoliti differenti, nel caso di miscele di isomeri C₈ a composizione equimolecolare.

I dati degli esempi 1 e 3 Comparativi in tabella I sono stati presi rispettivamente dall'US-3917734 e dall'US-3998901.

Esempi 5-6

Prove di separazione: confronto processo a due e tre colonne.

Le prove di separazione hanno lo scopo di individuare le prestazioni di separazione di un'unita a setacci molecolari rispetto ad una miscela di composizione ben definita; l'unità di laboratorio utilizzata è costituita da 2 colonne aventi le dimensioni e il carico di zeolite sopra descritto, situate all'interno di un forno, allo scopo di mantenere i 160° C richiesti dalla sperimentazione.

Le prove di separazione con 2 colonne sono state realizzate in continuo, ossia avendo sempre una colonna in adsorbimento ed una in desorbimento, con recupero sempre sia del raffinato sia dell'estratto.

Le prove di separazione con 3 colonne sono invece state realizzate in discontinuo, ossia intervallando ogni fase di adsorbimento, con entrambe le colonne in marcia e recuperando il raffinato, con una fase durante la quale è recuperato l'estratto e si desorbe la colonna che nella fase precedente svolgeva la funzione di colonna primaria. Il numero complessivo di fasi per ciclo è quindi di sei, rispetto alle 3 necessarie qualora si avessero a disposizione 3 colonne.

Nella tabella II sono riportate le prestazioni di separazione per i due processi in analisi, ottenute con colonne delle stesse dimensioni e caratteristiche, alimentando la stessa miscela (93% Etb, 7% Px) e con lo stesso grado di purezza del raffinato (Etb al 99.9%).

Nel processo a 3 colonne, il recupero di Etb, o in generale del prodotto desiderato nel raffinato, aumenta in maniera sensibile; nel caso specifico passa dal 48% al 56%, con un incremento 16,7%. Tale variazione, specialmente nei casi in cui l'estratto può essere riciclato a sezioni d'impianto a monte dell'unità a setacci molecolari, come schematizzato nello schema a blocchi di fig. 4, permette di abbassare notevolmente lo specifico energetico (energia necessaria per produrre un kg di prodotto raffinato). Nel caso analizzato, nel passaggio da 2 a 3 colonne, lo specifico energetico dell'Etilbenzene al 99.9% passa da 7020 kcal/kg a 6750 kcal/kg.

Nello schema di fig.4 si rappresenta:

con (S) la sezione d'impianto a monte dell'unità a setacci molecolari;
con (U) l'unità di separazione a setacci molecolari;
con (C_e) la colonna recupero desorbente da estratto;
con (C_r) la colonna recupero desorbente da raffinato;
con (M) la carica;
con (R) il raffinato;
con (E) l'estratto;
con (R_g) il raffinato grezzo, cioè il raffinato ed il desorbente;
con (E_g) l'estratto grezzo, cioè l'estratto ed il desorbente;
con (D) il desorbente.



Tabella I

Es.	Zeolite	Fase	Selettività			Capacità Adsorbente
			Etb/Px	Px/Px	Mx/Px	
1	13-X-C	Liquida	0,900	1,000	1,731	1,957
2	13-X-C	Vapore	0,568	1,000	2,073	1,818
3	13-X-Sr	Liquida	0,426	1,000	1,353	1,000
4	13-X-Sr	Vapore	0,393	1,000	1,767	1,275

Tabella II

es. Colonne	% Etb in Alimentazione	Raffinato	Tempo fase	Tempo ciclo	Etb recuperato	Rapporto Des/Mix
						Ciclo
5 Due	93,0%	99,9 %	1900	3800	48,0%	2,5
6 Tre	93,0%	99,9 %	2200	6600	56,0%	2,6

Rivendicazioni

1) Procedimento per separare miscele di isomeri idrocarburici in fase gas su setacci molecolari caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- (a) alimentare le miscele di isomeri idrocarburici ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna adsorbente primaria, in cui viene adsorbita parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari;
- (b) alimentare l'effluente dalla colonna, o dalle colonne, adsorbente primaria ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna adsorbente secondaria, in cui viene adsorbita la restante parte degli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente già presente nella colonna;
- (c) alimentare il desorbente ad una colonna, o più colonne, avente la funzione di colonna desorbente, da cui esce una corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente stesso,
- (d) alimentare la corrente contenente gli isomeri con minore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna adsorbente secondaria, ad una unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente;

(e) alimentare la corrente contenente gli isomeri con maggiore selettività verso i setacci molecolari ed il desorbente, uscente dalla colonna, o dalle colonne, avente la funzione di colonna desorbente, ad una altra unità di distillazione per il recupero del desorbente da riciclare alla colonna, o alle colonne, avente funzione desorbente, essendo gli stadi (a), (b) e (c) effettuati mediante un numero di fasi uguale a tre ed un numero di colonne, dotate di letti fissi di setacci molecolari, uguale a tre oppure ad un multiplo di tre, in modo che da una fase all'altra dette colonne passino alternativamente in sequenza da funzioni di colonna di adsorbimento secondaria, a funzioni di colonna di adsorbimento primaria, ed a funzioni di colonna di desorbimento.

2) Procedimento come da rivendicazione 1 dove gli adsorbimenti vengono condotti ad una temperatura compresa fra 20 e 180°C e ad una pressione compresa fra 1 e 10 bar.

3) Procedimento come da rivendicazione 1 dove il desorbente è un idrocarburo alifatico in fase vapore oppure un idrocarburo aromatico in fase vapore.

4) Procedimento come da rivendicazione 1 dove gli isomeri idrocarburici hanno un numero di atomi di carbonio minore o uguale a 10.

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

SB/p

29 GIU. 2000

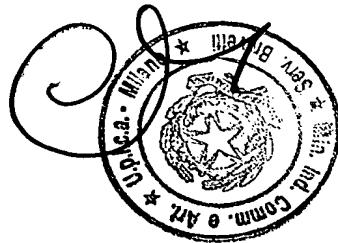


Fig. 1

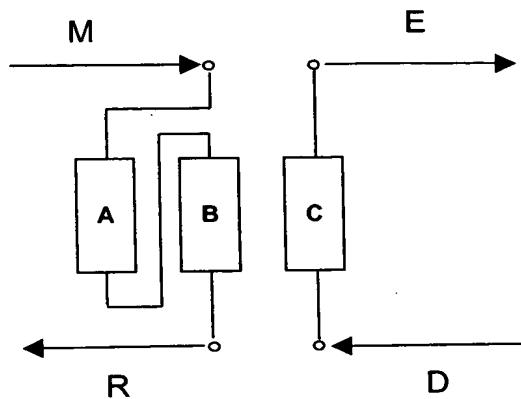
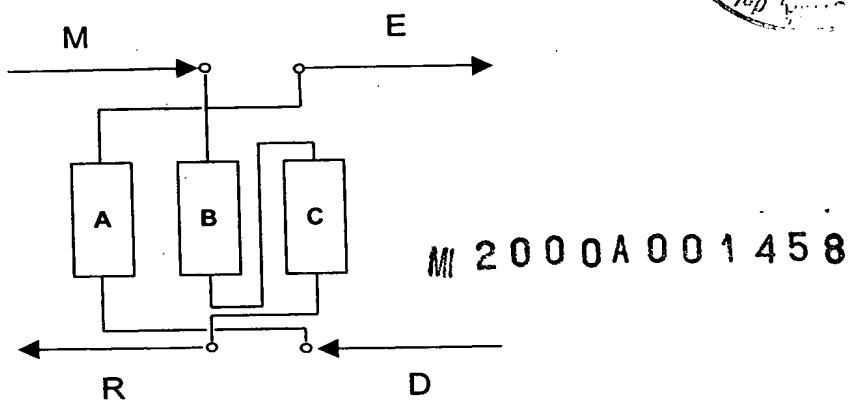
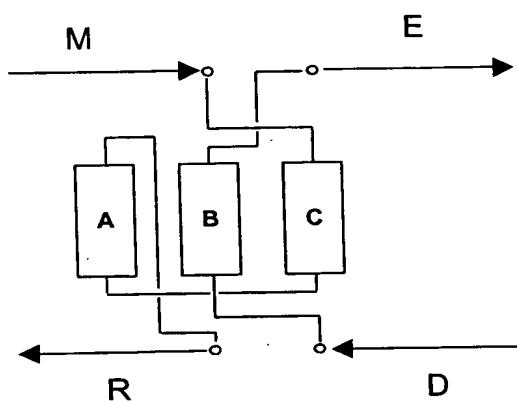


Fig. 2



M 2000 A 001458

Fig. 3



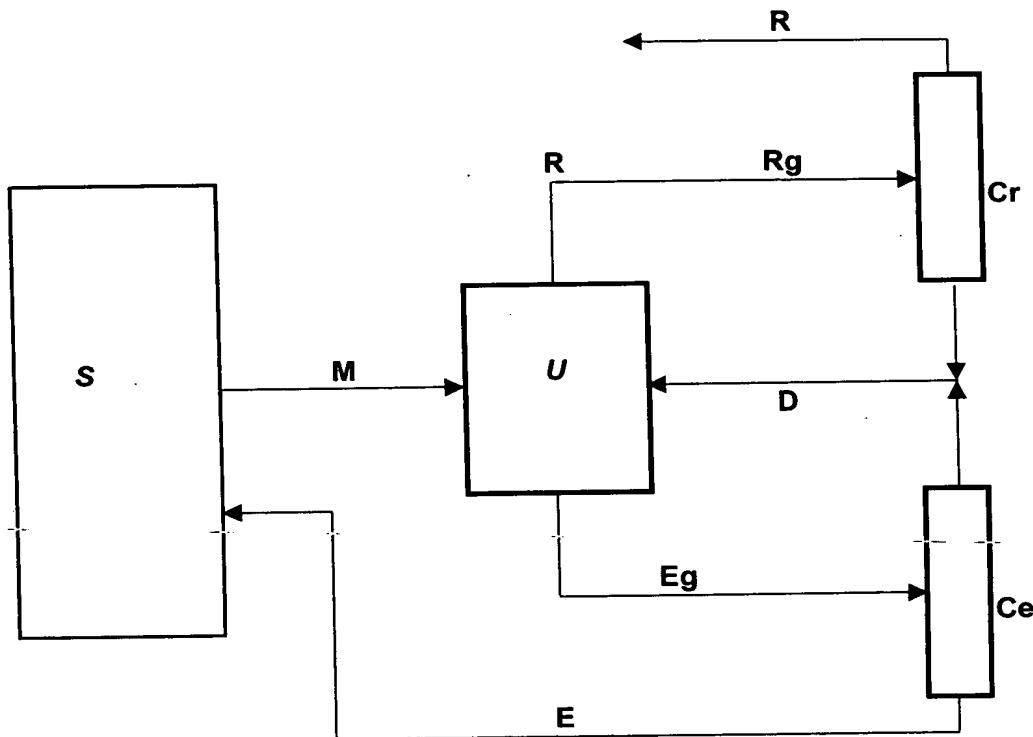


Fig. 4

Manoj Kumar

M 2 0 0 0 A 0 0 1 4 5 8

